

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-367564

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 0 4 B 35/58

識別記号

1 0 2 K 8821-4G

M 8821-4G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平3-141508

(22) 出願日

平成3年(1991)6月13日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 山本 博一

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 森 一剛

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 平田 武彦

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 窒化珪素質加圧焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高温で耐摩耗性が要求される窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関する。

【構成】 平均粒径  $3\mu\text{m}$  以下の酸化ジルコニウム粉末及び／又は酸化サマリウム粉末を0.3～5重量%、炭化ウイスカを3～30重量%、窒化珪素粉末に対し3～15重量%の焼結助剤と残部実質的に窒化珪素粉末とからなる混合粉末を、加圧圧力  $200\text{kg}/\text{cm}^2$  以上、焼結温度  $1,550\sim 1,700^\circ\text{C}$  の範囲で焼結することによりなる窒化珪素質焼結体の製造方法及び同方法で得られた窒化珪素質焼結体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ジルコニウム及び／又は酸化サマリウムを0.3～5重量%、炭化珪素ウイスカを3～30重量%と窒化珪素に対して3～15重量%の焼結助剤と残部実質的に窒化珪素とからなることを特徴とする窒化珪素質加圧焼結体。

【請求項2】 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の酸化ジルコニウム粉末及び／又は酸化サマリウム粉末を0.3～5重量%、炭化ウイスカを3～30重量%、窒化珪素粉末に対し3～15重量%の焼結助剤と残部実質的に窒化珪素粉末とからなる混合粉末を、加圧圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、焼結温度 $1,550\sim 1,700^\circ\text{C}$ の範囲で焼結することを特徴とする窒化珪素質加圧焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特に高温での耐摩耗性を要求される部材、例えば自動車エンジン用カム、タペットボイラーの耐摩耗部品、製鉄機器の耐摩耗部品等への適用が期待される窒化珪素質の耐摩耗性セラミックス及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】特に高温領域で耐摩耗性に優れたセラミックスとして窒化珪素質セラミックスが広く使用されてきた。耐摩耗性を向上させる方法として多くの工夫がされているが、基本的にはホットプレス法で焼結し硬さを向上させる方法が一般的であった。又、硬さを向上させる方法として硬質粒子やウイスカを添加する方法も提案されてきたが、このような添加物を添加すると焼結性が低下し高温でホットプレス焼結しないと緻密化せず、添加物である硬質粒子やウイスカが焼結助剤と反応し、その特性を十分に発揮することができないという問題があった。すなわち、添加した硬質粒子やウイスカの特性を十分発揮できないため添加量を増やさなければならないが、そのようにすると焼結性は低下し、より高温で焼結する必要があり、しかもコストが高くなる等の問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記技術水準に鑑み、焼結温度が低くても十分緻密化でき、添加した硬質粒子やウイスカの添加量が少なくても、その添加効果を十分に発揮させることができる窒化珪素質加圧焼結体及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは焼結温度を低温化する手法として、焼結助剤として通常用いられている酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルミナ)、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、イットリア)に加えて、第三成分の化合物を添加することを検討し、その結果、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ 、ジルコニア)及び酸化サマリウム( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、サマリヤ)が焼結温度の低温化に効

果があり、かつ高温での特性(曲げ強さ、硬さ等)の低下が少なく、有効な添加化合物であることを確認し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は

(1) 酸化ジルコニウム及び／又は酸化サマリウムを0.3～5重量%、炭化珪素ウイスカを3～30重量%と窒化珪素に対して3～15重量%の焼結助剤と残部実質的に窒化珪素とからなることを特徴とする窒化珪素質加圧焼結体。

10 【0005】(2) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の酸化ジルコニウム粉末及び／又は酸化サマリウム粉末を0.3～5重量%、炭化ウイスカを3～30重量%、窒化珪素粉末に対し3～15重量%の焼結助剤と残部実質的に窒化珪素粉末とからなる混合粉末を、加圧圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、焼結温度 $1,550\sim 1,700^\circ\text{C}$ の範囲で焼結することを特徴とする窒化珪素質加圧焼結体の製造方法。である。

## 【0006】

20 【作用】本発明によれば、通常用いられているアルミナ-イットリア系の焼結助剤のみを添加した場合と比較して、約 $1,000^\circ\text{C}$ 焼結温度を低下させることが可能となり、添加した硬質粒子やウイスカを効果的に耐摩耗性の向上に寄与させることができ、かつ高温での特性の低下も少なく、室温から高温までの耐摩耗性について飛躍的な改善が達成できた。

## 【0007】

30 【実施例】本発明の効果を以下の実施例で詳細に説明する。試験に供した窒化珪素粉末は平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ (結晶子径は $0.2\mu\text{m}$ 以下)程度の粉末であった。焼結助剤としては酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )は平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ のものをを用いた。焼結助剤の基本の配合組成としては窒化珪素粉末を93重量%、酸化アルミニウムを2重量%、酸化イットリウムを5重量%として以下の試験を行った。

40 【0008】(1) 先ず、焼結温度低温化のために添加する化合物の選定試験を行った。焼結助剤の添加配合は窒化珪素を93重量%、イットリアを5重量%、アルミナを2重量%を基本配合とした。添加する化合物としては主として希土類元素の酸化物を候補として選定した。具体的には、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化サマリウム( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、酸化ユウロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、酸化ガドリウム( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、酸化イットリウム( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、酸化ディスプロジウム( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )、酸化ネオビウム( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )と酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )の粉末を試験に供した。これらの粉末の平均粒径は、約 $1\sim 0.5\mu\text{m}$ である。

50 【0009】窒化珪素粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末を所定の配合割合で秤量後、これら

の混合物に対して、上記添加化合物を所定量秤量し添加した。この混合物をエタノールを溶媒としてボールミルを用いて48時間混合した。混合後、乾燥しホットプレスを用いて焼結した。ホットプレス焼結条件は焼結温度1500～1750℃、加圧力は250kg/cm<sup>2</sup>と一定で焼結した。なお、所定の焼結温度での保持時間は2時間と一定で試験を行った。得られた焼結体から試験片を切り出し、曲げ強さ試験（室温及び1200℃）、硬さ試験（室温）、密度測定等の特性評価試験を行った。なお、比較のために添加化合物の窒化珪素に関して\*10

\*も同様の試験を行った。

【0010】先ず、添加する化合物の種類を絞り込むために、化合物の添加量を内数で1重量%及び3重量%と固定して各温度でホットプレス焼結を行い、焼結体の密度測定を行って、焼結温度の低温化に有効な化合物の選定を行った。これらの試験結果を纏めて表1に示す。表1に、化合物無添加の窒化珪素をホットプレス焼結した際に、相対密度が99%以上となる焼結温度を示してあるが、その焼結温度は1650℃である。

【表1】

化 合 物	添加量 (%)	焼結体相対密度 (%)				
		1500℃	1550℃	1600℃	1650℃	1700℃
酸化ランタン	1	72.0	79.5	90.3	99.2	99.3
	3	73.2	82.4	92.2	99.2	99.3
酸化サマリウム	1	85.8	98.9	99.3	—	—
	3	86.3	99.2	99.6	—	—
酸化ユウロビウム	1	69.9	78.8	88.5	98.8	99.0
	3	70.0	79.9	91.2	99.0	99.2
酸化ガドリウム	1	72.3	80.3	89.3	98.9	99.1
	3	71.5	79.5	89.8	98.9	99.1
酸化イットリビウム	1	70.5	73.5	80.4	93.2	99.2
	3	74.2	76.5	82.3	94.0	99.5
酸化ディスプロジウム	1	75.1	84.2	93.3	99.4	99.6
	3	76.4	85.5	94.1	99.8	99.8
酸化ネオビウム	1	80.0	84.5	91.5	99.2	99.3
	3	80.5	86.1	92.1	99.5	99.9
酸化セリウム	1	92.2	99.0	99.5	—	—
	3	94.0	99.5	99.8	—	—
酸化ジルコニウム	1	87.2	99.0	99.5	—	—
	3	88.5	99.3	99.9	—	—
無 添 加		—	80.5	92.0	99.5	99.8

【0011】表1より明らかなように、化合物無添加の窒化珪素焼結体に比較して、1550℃と低温で相対密度99%以上まで緻密化しているのは酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化サマリウムを添加した場合である。酸化ガドリウム、酸化ランタン、酸化ネオビウム、酸化ユウロビウム及び酸化ディスプロジウムを添加した場合には化合物無添加の窒化珪素とはほぼ同じ焼結温度である1650℃でホットプレスしないと相対密度99%程度まで緻密化しない。また、酸化イットリビウムを添加した場合には相対密度99%以上まで緻密化する焼結温度が化合物無添加の窒化珪素と比較して高い1700℃となっており、焼結温度低温化のための添加効果

は認められない。

【0012】以上の結果から、窒化珪素の焼結温度低温化に有効な化合物としては酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化サマリウムであることが明らかになったので、焼結温度を相対密度が99%となる1550℃及び1600℃の二条件に固定し、曲げ強さ試験及び硬さ試験を行い、特性面でも優れた添加化合物を選定する試験を行った。なお、化合物の添加量は前述の試験と同様に1重量%及び3重量%とした。これらの結果を纏めて表2に示す。比較のため、化合物無添加の窒化珪素を1650℃でホットプレス焼結したものの特性値をも表2に示してある。

【表2】

表2

化 合 物	添加量 (%)	焼結温度 (℃)	焼結体相対密度 (%)	室温曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	1200℃曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	硬さ(HV) (Hv)
酸化サマリウム	1	1550	98.9	130	120	1920
		1600	99.3	142	120	1920
	3	1550	99.2	135	125	1900
		1600	99.8	147	130	1920
酸化セリウム	1	1550	99.0	127	110	1830
		1600	99.5	138	110	1850
	3	1550	99.5	135	105	1900
		1600	99.8	140	100	1950
酸化ジルコニウム	1	1550	99.0	135	120	1850
		1600	99.5	138	126	1920
	3	1550	99.3	140	130	1950
		1600	99.9	151	136	2030
無 添 加		1650	99.5	130	115	1800

【0013】表2より明らかな通り、化合物の添加により室温の曲げ強さ及び硬さは向上することが明らかとなった。これは、これらの添加化合物が一種の焼結助剤として働き組織の一層の緻密化に有効に働いたためと考えられる。これに対して、1200℃の高温の曲げ強さは添加した化合物種によって傾向が異なり、酸化ジルコニウム及び酸化サマリウムを添加した場合には、高温曲げ強さは化合物無添加の場合と比較してほぼ同程度か若干向上する結果となった。これに対して、酸化セリウムを添加した場合には、高温の曲げ強さは顕著に低下している。このことは前述の試験の結果（表1参照）からも、酸化セリウムを添加した場合に、焼結試験での最も低い焼結温度である1500℃でも他の化合物を添加した場合と比較して、かなり相対密度が向上しており、酸化セリウムを添加することにより窒化珪素焼結時の液相の生成が促進されていることが推定できる。このことが、逆に高温曲げ強さ試験においては粒界に存在するガラス相の軟化が容易に起こるため、高温の曲げ強さが他の化合\*

\*物を添加した場合と比較して劣る結果になったものと考えられる。

【0014】次いで、添加する化合物の粉末の粒径の影響について検討を行った。検討した化合物は酸化サマリウムである。酸化サマリウムの粉末粒径としては0.5μm、1.0μm、2.0μm、3.0μm及び5.0μmの五種類を準備した。添加量は1重量%とし焼結温度は1550℃とした。表3に各種粒径の酸化サマリウムを添加した焼結体の焼結密度及び室温曲げ強さを示す。この表より明らかな通り、酸化サマリウムの粉末粒径が5.0μmの場合には焼結体密度が若干低下し室温曲げ強さも低下している。この結果から、添加する化合物の粉末粒径としては3.0μm以下とすることが、本発明の焼結体の特性を維持する上での必要条件であることが明らかになった。

【表3】

化 合 物	粒 径 (μm)	焼結体密度 (%)	室温曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )
酸化サマリウム	0.5 μm	98.9	130
	1.0 μm	98.8	127
	2.0 μm	98.2	118
	3.0 μm	97.9	112
	5.0 μm	95.2	90

【0015】(2)以上の焼結温度低温化のための添加 50 化合物選定試験の結果、酸化ジルコニウム及び酸化サマ

リウムが焼結温度低温化に有効であることが明らかとなったので、これらの化合物を用いて炭化珪素ウイスカを添加した窒化珪素の焼結試験を行うこととした。先ず、炭化珪素ウイスカの添加量を内数で10重量%と固定し、添加する酸化ジルコニウム及び酸化サマリウムの適正添加量について検討を行った。試験方法、試験条件、特性評価方法等は前述の試験と同様である。酸化ジルコニウムを添加した場合の焼結体密度、室温曲げ強さ、高温曲げ強さ、硬さの酸化ジルコニウム添加量依存性を図1に示す。同様に酸化サマリウムの添加量への依存性を図2に示す。焼結温度について化合物無添加で炭化珪素ウイスカを10重量%添加した窒化珪素の焼結温度が1750℃程度であり、前述の試験結果より化合物添加により焼結温度を約100℃低温化できると考えられることから、焼結温度は1650℃に固定して試験を行った。

【0016】図1より明らかな通り、酸化ジルコニウムを添加した場合には添加量0.3重量%から5重量%の範囲で酸化ジルコニウム無添加の場合と同程度以上の物性を示している。特に顕著に特性が向上するのは添加量が0.5重量%から3重量%の範囲である。添加量が多くなると、これらの化合物は添加している焼結助剤と反応し粒界に存在するガラス相となるが、このガラス相の量が増加するために高温曲げ強さが低下するものと考えられる。また、図2より明らかな通り、酸化サマリウムを添加した場合にも酸化ジルコニウムを添加した場合とほぼ同様の傾向となるが、特性面で顕著な向上が認められる添加量は内数で0.5重量%から3重量%の範囲である。なお、酸化サマリウムと酸化ジルコニウムの複合添加も同様に有効である。

【0017】次いで、炭化珪素ウイスカの最適添加量についての検討を行った。添加した化合物は酸化ジルコニウムであり、その添加量は内数が1重量%とした。また、焼結温度は1650℃として炭化珪素ウイスカの添加量を内数で1重量%から40重量%まで変化させた。得られた焼結体の焼結密度、室温曲げ強さ、高温曲げ強さ(1200℃)、硬さの炭化珪素ウイスカ添加量依存性を図3に示す。

【0018】図3より明らかな通り、炭化珪素ウイスカ添加量が3重量%以上で高温曲げ強さの向上が認められると共に硬さの顕著な向上が認められる。しかし、炭化珪素添加量が30重量%以上では焼結温度1650℃においては十分緻密化せず焼結体密度が低下してしまう。炭化珪素ウイスカの添加量の最適添加量としては、高温曲げ強さ及び硬さが顕著に向上しかつ室温曲げ強さが炭化珪素ウイスカ無添加の窒化珪素とほぼ同程度以上であることから判断すると内数で5重量%から20重量%である。

【0019】次いで、ホットプレスの焼結条件に関しての検討を行った。炭化珪素ウイスカ添加量を10重量

%、添加化合物として酸化ジルコニウムを内数で1重量%として、焼結温度1650℃とした条件で加圧力を50kg/cm<sup>2</sup>から500kg/cm<sup>2</sup>の範囲で変化させ焼結試験を行った。焼結密度、室温曲げ強さ、硬さの加圧力依存性を図4に示す。

【0020】図4より明らかな通り、ホットプレス焼結時の加圧力として200kg/cm<sup>2</sup>以上が必要であり、これ以上の加圧力でホットプレス焼結を行っても特性面の向上は認められず、また、逆にこれ以下の加圧力では、この焼結温度では十分緻密化せず、化合物を添加して焼結温度を低温化し、炭化珪素ウイスカの焼結時の損傷を防ぐ目的を満足しないため、ホットプレス焼結時の加圧力としては最低200kg/cm<sup>2</sup>必要であることが明らかとなった。

【0021】さらに、確認のためホットプレス焼結温度の影響についての検討を行った。炭化珪素ウイスカの添加量を内数で10重量%、添加化合物として酸化ジルコニウムを内数で1重量%添加し、加圧力250kg/cm<sup>2</sup>の条件でホットプレス焼結試験を行った。焼結体密度、室温曲げ強さ、硬さの焼結温度依存性を図5に示す。

【0022】図5より明らかな通り、焼結温度を高くしていくと曲げ強さは若干低下していく傾向となる。問題となるのは硬さであり、焼結温度が1700℃以上では炭化珪素ウイスカ無添加のものと比較して低下する傾向となり、炭化珪素ウイスカ添加の効果が認められなくなる。以上の結果から判断して、これらの炭化珪素ウイスカを添加した窒化珪素系の耐摩耗性セラミックスの製造に当たっては、ホットプレス焼結温度を1700℃以下(この温度は化合物無添加の窒化珪素のホットプレス焼結温度1750℃と比較しても50℃低い温度である)で行う必要があることが明らかになった。

【0023】(3)以上の試験結果より、炭化珪素ウイスカを添加した窒化珪素系の耐摩耗性セラミックスの製造条件が明らかになったので、以下の試験でこれらの耐摩耗性セラミックスの有効性を摩耗試験により評価した。

【0024】試験はセラミックスに溶融シリカの粉末を圧縮空気をを用いて吹きつけ、セラミックスを摩耗させ、その摩耗量を測定して耐摩耗性を評価する方法で行った。試験条件は40μm程度の粒径の溶融シリカ粉末を用い、この粉体の粉体濃度が50g/Nm<sup>3</sup>、吹きつけ速度を100m/sec、吹きつけ角度を90度、試験温度を室温とした。試験に供したセラミックスは炭化珪素ウイスカを10重量%添加し、添加化合物として酸化ジルコニウム又は酸化サマリウムを1重量%添加し、焼結温度を1650℃とし、加圧力を250kg/cm<sup>2</sup>としてホットプレス焼結したもの、炭化珪素ウイスカを10重量%添加するが添加化合物は添加せず、焼結温度1750℃とし、加圧力を250kg/cm<sup>2</sup>としてホ

ットプレス焼結したもの及び炭化珪素ウイスカ及び添加化合物共に無添加とし、焼結温度1650℃、加圧力を250kg/cm<sup>2</sup>としてホットプレス焼結したものの\*

\*計4種類とした。試験結果を表4にまとめて示す。

【表4】

化 合 物	化合物 添加量 %	炭化珪素 添加量 %	焼結温度 ℃	摩耗量 μm/hr
酸化サマリウム	1	10	1650	0.01
酸化ジルコニウム	1	10	1650	0.008
-	-	10	1750	0.09
-	-	-	1650	0.11

【0025】表4より、炭化珪素ウイスカ及び添加化合物を添加した本発明によるセラミックスは、比較のための炭化珪素ウイスカのみ添加したもの及び添加珪素ウイスカも添加していないものと比較して飛躍的に耐摩耗性が向上しており、本発明の有効性が実証された。特に、炭化珪素ウイスカを添加し、添加化合物を無添加としたものでは炭化珪素ウイスカ無添加のものと比較して、ほとんど耐摩耗性に差が認められず、本発明による添加化合物すなわち酸化ジルコニウム、酸化サマリウムの添加が焼結温度の低温化に有効であり、このことにより、焼結時の炭化珪素ウイスカの損傷が防止でき、炭化珪素ウイスカの効果を十分に発揮させることができ、飛躍的に耐摩耗性が向上したものと考えられる。

【0026】

【発明の効果】本発明による耐摩耗セラックスは従来の耐摩耗性に優れると言われている窒化珪素系のセラミックスと比較して格段に耐摩耗性が向上しており、本発明

による耐摩耗性セラミックスを自動車用エンジンのカム、タペット、ボイラの耐摩耗部品、製鉄機械の耐摩耗部品の耐摩耗性を要求される各種部品に適用することにより、これらの部品の耐用寿命が飛躍的に延び、機械の信頼性の向上、メンテナンスの簡略化、コストの低減等産業分野に与える効果は多大である。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】化合物（酸化ジルコニウム）の添加量の適正化試験結果を示す図表

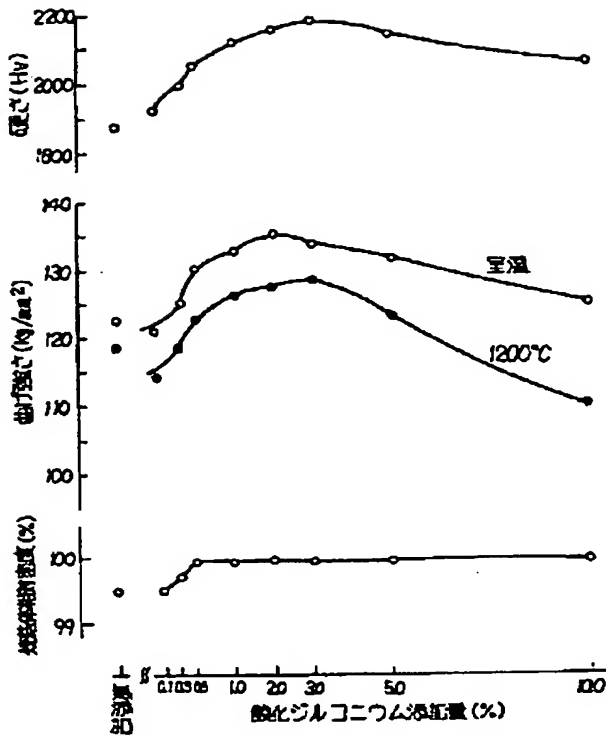
【図2】化合物（酸化サマリウム）の添加量の適正化試験結果を示す図表

【図3】炭化珪素ウイスカの添加量の適正化試験結果を示す図表

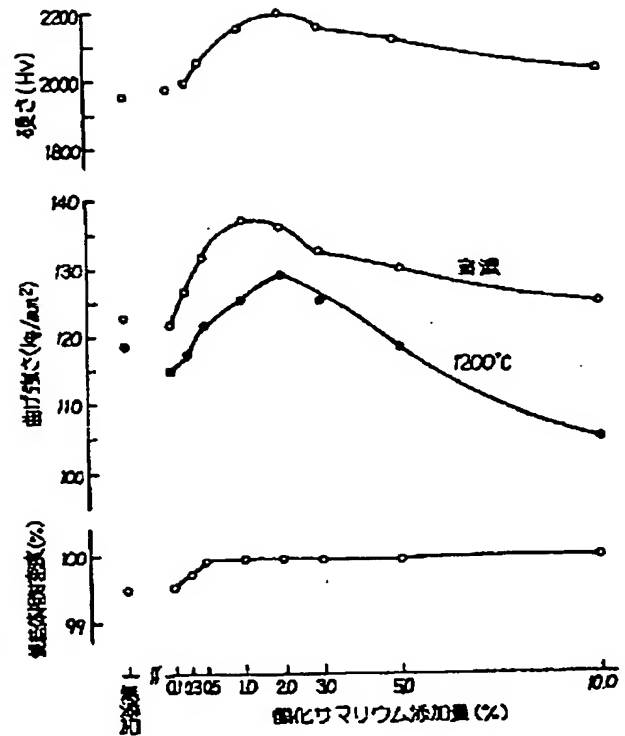
【図4】本発明セラミックスのホットプレス焼結時の加圧力の適正化試験結果を示す図表

30 【図5】本発明セラミックスのホットプレス焼結時の焼結温度の適正化試験結果を示す図表

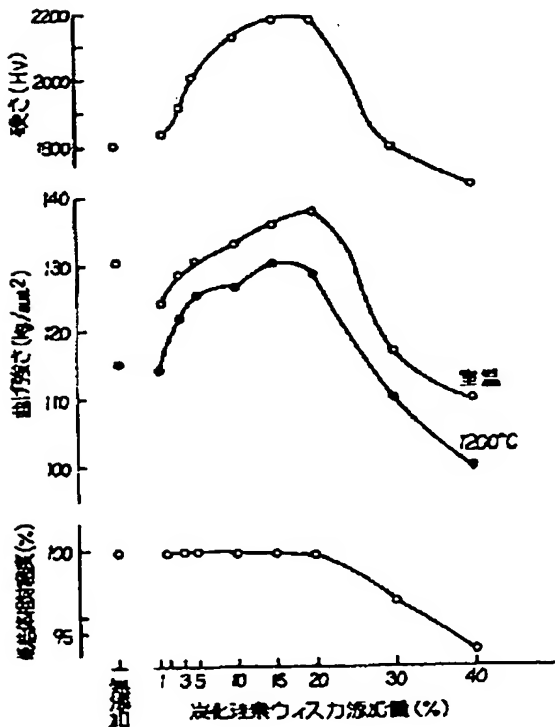
【図1】



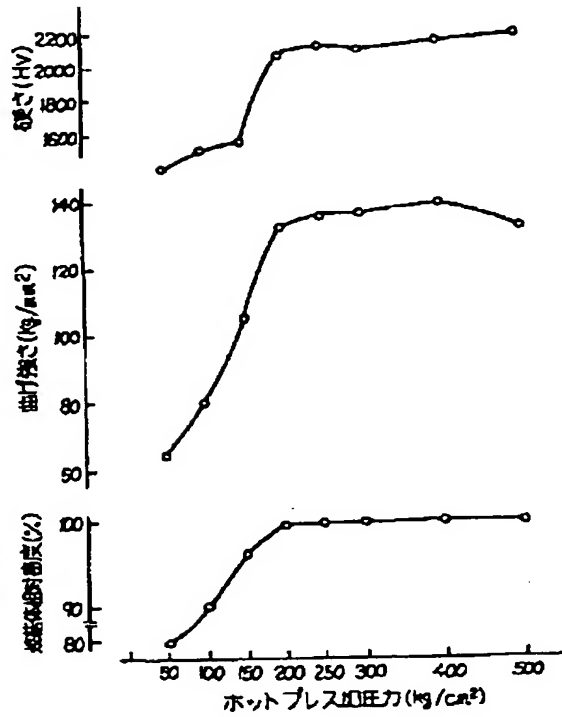
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

